第24講

1　固体の溶解平衡

(3)　溶解度積(難溶性物質)

(ii)　難溶性の塩(沈殿)

沈殿しない

・NH_4^+，アルカリ金属イオン

・強酸由来の陰イオン

NO_3^-

SO_4^{2-}(アルカリ土類金属イオン，Pb^{2+}は沈殿)

Cl^-(Pb^{2+}，Ag^+，Hg_2^{2+}は沈殿)

沈殿する

・OH^-，O^{2-}(アルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンは溶解)

・弱酸由来の多価の陰イオン

CO_3^{2-}，$C_2O_4^{2-}$，SO_3^{2-}(NH_4^+，アルカリ金属イオンは溶解)

S^{2-}(イオン化傾向Al以上は溶解)

※いずれも強酸性にすると溶解(S^{2-}→イオン化傾向Sn以下は不溶)

例　塩化銅(Ⅱ)水溶液に硫化水素を吸収させる

塩化アルミニウム水溶液にアンモニア水を加える

(iii)　錯イオン

配位子	金属イオン
NH_3	Cu^{2+}，Ag^+，Zn^{2+} (3～12族のM^+，M^{2+})
CN^-	Ag^+，Fe^{2+}，Fe^{3+} (3～12族のM^{n+})
OH^-	両性元素のイオン
$S_2O_3^{2-}$	Ag^+
SCN^-	Fe^{3+}

第24講　演習問題

5　次の記述を読み，下の問に答えよ。

塩化銀のような難溶性の塩を水に入れ，よくかき混ぜると，塩化銀がごくわずか水に溶けて飽和溶液になる。水に溶けた塩化銀は，ほとんど完全に電離していると見なされる。このとき，銀イオンと塩化物イオンは，それぞれ水分子に囲まれており，イオンと水分子との間に静電気的な引力が働いている。また，固体の$AgCl$と水溶液中の銀イオンAg^+および塩化物イオンCl^-の間には，次のような溶解平衡が成り立っている。

$$AgCl(固) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

このとき，水溶液中の銀イオンのモル濃度$[Ag^+]$と塩化物イオンのモル濃度$[Cl^-]$の積$[Ag^+][Cl^-]$は温度が変わらなければ，つねに一定に保たれている。これは次式のように表すことができ，K_{sp}を塩化銀の溶解度積という。

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$$

クロム酸銀も難溶性の塩であり，その飽和溶液中では，次の溶解平衡が成り立っている。

$$Ag_2CrO_4(固) \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

クロム酸銀の溶解度積K_{sp}は次式で表される。

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_{sp}$$

25℃における塩化銀とクロム酸銀の溶解度積の値はそれぞれ$1.0\times10^{-10}(mol/L)^2$と$1.1\times10^{-12}(mol/L)^3$である。

塩化銀とクロム酸銀の溶解度の違いを利用して，以下の手順で食塩水の濃度を決定することができる。

未知濃度の食塩水の一定量をホールピペットを用いてコニカルビーカーに正確に量りとり，指示薬としてクロム酸カリウムK_2CrO_4水溶液を適量加える。濃度既知の硝酸銀水溶液をビュレットから滴下すると，試料中の塩化物イオンと反応して，白色の塩化銀の沈殿が生成する。さらに硝酸銀水溶液を滴下していくと，塩化銀の沈殿が増加するとともに食塩水中の塩化物イオンの濃度が減少する。<u>食塩水に含まれていた塩化ナトリウムとちょうど等しい物質量の硝酸銀が滴下されたとき，銀イオン濃度がクロム酸銀の溶解度積に達し，クロム酸銀の赤褐色の沈殿が生成する</u>。このとき，試料中の塩化物イオンはほとんど塩化銀となっているので，終点とみなすことができる。

問1　下線部について，次の(ア)と(イ)に答えよ。

(ア)　終点における銀イオンの濃度(mol/L)はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

(イ)　指示薬として適切なクロム酸イオンの濃度(mol/L)はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

問2　未知濃度の食塩水10.0 mLを0.100 mol/Lの標準硝酸銀水溶液を用いて滴定すると，終点までに12.3 mLを要した。食塩水の濃度(mol/L)はいくらか。有効数字3桁で答えよ。

第24講　確認テスト

1　次の文を読み，以下の問いに答えなさい。

難溶性のハロゲン化銀(AgX：Xはハロゲン原子を表す)を水に入れ，よくかきまぜて飽和水溶液を調整すると，得られた飽和水溶液中の溶解度積($K_{sp}=[Ag^{+}][X^{-}]$)は，温度が変わらなければ一定の値である。表は，ある温度における3種類のハロゲン化銀の溶解度積である。この温度に保って以下の問1～3に示す実験を行った。

表　ハロゲン化銀の溶解度積

ハロゲン化銀	K_{sp} ($(mol/L)^2$)
AgCl	1.8×10^{-10}
AgBr	5.2×10^{-13}
AgI	2.1×10^{-14}

問1　塩化銀の飽和水溶液に塩酸を加えていったところ，この飽和水溶液中の塩化物イオン$[Cl^{-}]$が0.10mol/Lになった。このときの飽和水溶液の銀イオン濃度(mol/L)として適切な値を㋐～㋓の中から一つ選び，記号で答えなさい。

㋐　1.8×10^{-10}　　㋑　1.8×10^{-9}　　㋒　1.8×10^{-8}　　㋓　1.8×10^{-7}

問2　塩化カリウム1.0×10^{-2}molと臭化カリウム1.0×10^{-4}molを含む混合水溶液が100mLあり，この水溶液に硝酸銀水溶液を少しずつ加えた。このときの沈殿生成の状況として適切な記述を㋐～㋓の中から一つ選び，記号で答えなさい。

㋐　塩化銀が先に沈殿し始め，その後，塩化銀と臭化銀の沈殿がともに生成する。

㋑　臭化銀が先に沈殿し始め，その後，塩化銀と臭化銀の沈殿がともに生成する。

㋒　塩化銀の沈殿の生成が終了後，臭化銀が沈殿し始める

㋓　臭化銀の沈殿の生成が終了後，塩化銀が沈殿し始める

問3　ヨウ化カリウムと臭化カリウムを混合した水溶液が100mLあり，この水溶液中にはヨウ化カリウムが4.0×10^{-4}mol含まれている。この水溶液に硝酸銀水溶液を少しずつ加えたところ，ヨウ化銀と臭化銀がほぼ同時に沈殿し始めた。この水溶液100mL中に含まれる臭化カリウムの物質量(mol)として適切な値を㋐～㋓の中から一つ選び，記号で答えなさい。

㋐　5.0×10^{-4}　　㋑　1.0×10^{-3}　　㋒　5.0×10^{-3}　　㋓　1.0×10^{-2}

第24講　演習問題

5

問１　(ア)　1.0×10^{-5} mol/L　(イ)　1.1×10^{-2} mol/L

問２　1.23×10^{-1} mol/L

第24講　確認テスト

1　問1　㋑　　問2　㋑　　問3　㋓

【解説】

問1　$[Ag^+] = K_{sp}/[Cl^-]$

$= 1.8 \times 10^{-10}/0.10$

$= \boxed{1.8 \times 10^{-9}\,(mol/L)}$

問2　AgClの沈殿を生じるときのAg^+の濃度は

$[Ag^+] = K_{sp}/[Cl^-]$

$= 1.8 \times 10^{-10}/(1.0 \times 10^{-2}/0.1)$

$= 1.8 \times 10^{-9}\,(mol/L)$

AgBrの沈殿を生じるときのAg^+の濃度は

$[Ag^+] = K_{sp}/[Br^-]$

$= 5.2 \times 10^{-13}/(1.0 \times 10^{-4}/0.1)$

$= 5.2 \times 10^{-10}\,(mol/L)$

よって$\boxed{\text{AgBrが先に沈殿する}}$。

AgClの沈殿が生じ始めるとき溶液中に残っている臭化物イオンは

$[Br^-] = K_{sp}/[Ag^+]$

$= 5.2 \times 10^{-13}/1.8 \times 10^{-9}$

$= 2.8 \times 10^{-4}\,(mol/L)$

よって最初に存在していたもののうち28％が残っていることがわかる。よって途中から両方が析出する。

問3　同時に沈殿が生じたため，$[Ag^+] = K_{sp}/[I^-] = K_{sp}/[Br^-]$となる。

これより臭化カリウムをx molとすると，

$2.1 \times 10^{-14}/(4.0 \times 10^{-4}/0.1) = 5.2 \times 10^{-13}/(x/0.1)$

$x = \boxed{9.90 \times 10^{-3}}\,(mol)$